

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05362 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00

Heinrich [DE/DE]; Kiebitzgrund 11, D-25495 Kummerfeld (DE). MÜLLER, Anja [DE/DE]; Wiesenstrasse 5, D-23843 Rümpel (DE). KOHUT, Michaela [DE/DE]; Methfesselstrasse 58, D-20257 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06848

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2000 (18.07.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 012.9 20. Juli 1999 (20.07.1999) DE
199 39 849.6 23. August 1999 (23.08.1999) DE

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERS-BARLAG,

(54) Title: EMULSIFIER-FREE FINELY DISPERSED WATER-IN-OIL-TYPE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: EMULGATORFREIE FEINDISPERSE SYSTEME VOM TYP WASSER-IN-ÖL

(57) Abstract: Cosmetic or dermatological preparations representing finely dispersed water-in-oil-type systems, containing 1. an oil phase, 2. an aqueous phase, 3. at least one modified sheet silicate exhibiting hydrophilic and lipophilic properties, possessing an amphiphilic character and arranged on the oil/water interface and 4. no more than 0.5 wt. % of one or several emulsifiers, in addition to optionally containing other cosmetic or pharmaceutical adjuvants, additives and/or active substances.

(57) Zusammenfassung: Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl darstellen, enthaltend: 1. Eine Ölphase, 2. Eine Wasserphase, 3. Mindestens ein modifiziertes Schichtsilikat, welches sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigt, welches also amphiphilen Charakter besitzt und sich an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnet und 4. höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren sowie gegebenenfalls weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthaltend.

WO 01/05362 A2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beschreibung

Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl

Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl, bevorzugt als kosmetische oder dermatologische Zubereitungen.

Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

Um die dauerhafte Dispergierung einer Flüssigkeit in einer anderen zu erreichen, ist bei Emulsionen im herkömmlichen Sinn der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz (Emulgator) notwendig. Emulgatoren weisen einen amphiphilen Molekulaufbau auf, bestehend aus einem polaren (hydrophilen) und einem unpolaren (lipophilen) Molekülteil, die räumlich voneinander getrennt sind. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab, indem sie an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten angeordnet sind. Sie bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächen-

filme aus, wodurch dem irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig Emulgatorgemische verwendet.

Herkömmliche Emulgatoren können entsprechend ihrem hydrophilen Molekülteil in ionische (anionische, kationische und amphotere) und nichtionische untergliedert werden:

- Das wohl bekannteste Beispiel eines anionischen Emulgators ist die Seife, als die man gewöhnlich die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren bezeichnet.
- Wichtige Vertreter der kationischen Emulgatoren sind die quartären Ammonium-Verbindungen.
- Der hydrophile Molekülteil nichtionischer Emulgatoren besteht häufig aus Glycerin, Polyglycerin, Sorbitanen, Kohlenhydraten bzw. Polyoxyethylenglykolen und ist meistens über Ester- und Etherbindungen mit dem lipophilen Molekülteil verknüpft. Dieser besteht üblicherweise aus Fettalkoholen, Fettsäuren oder Isofettsäuren.

Durch Variation der Struktur und der Größe des polaren und des unpolaren Molekülteils lassen sich Lipophilie und Hydrophilie von Emulgatoren in weiten Grenzen verändern.

Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Auswahl der Emulgatoren. Dabei sind die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe zu berücksichtigen. Betrachtet man z. B. Hautpflegeemulsionen, so führen polare Ölkomponenten und beispielsweise UV-Filter zu Instabilitäten. Neben den Emulgatoren werden daher noch andere Stabilisatoren verwendet, die beispielsweise die Viskosität der Emulsion erhöhen und/oder als Schutzkolloid wirken.

Emulsionen stellen einen wichtigen Produkttyp im Bereich kosmetischer und/oder dermatologischer Zubereitungen dar.

Kosmetische Zubereitungen werden im wesentlichen zur Hautpflege benutzt. Hautpflege im kosmetischen Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Kosmetische Zubereitungen werden auch als Desodorantien verwendet. Solche Formulierungen dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

An sich ist die Verwendung der üblichen Emulgatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist beispielsweise bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Menge an üblichen Emulgatoren auf ein Minimum, im Idealfall sogar vollständig zu reduzieren.

Eine Reduktion der benötigten Emulgatormenge kann z. B. erreicht werden, wenn ausgenutzt wird, daß feinstverteilte Feststoffteilchen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des festen Stoffes an der Phasengrenze Öl/Wasser in Form einer Schicht, wodurch Zusammenfließen der dispersen Phasen verhindert wird. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei nicht die chemischen, sondern die Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel.

Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, kosmetische oder dermatologische Zubereitungen nur durch feinstverteilte Feststoffteilchen zu stabilisieren. Solche „emulga-

torfreien" Emulsionen werden nach ihrem Erfinder auch als Pickering-Emulsionen bezeichnet.

Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfen bilden.

Eine Möglichkeit, eine Feststoffstabilisierung in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung vorzunehmen, ist nach May-Alert (*Pharmazie in unserer Zeit*, 15. Jahrg. 1986, Nr. 1, 1-7) beispielsweise, Emulgatorgemische zu verwenden, die sowohl anionische als auch kationische Tenside enthalten. Da beim Zusammengeben von Anion- und Kationtensiden immer unlösliche, elektroneutrale Verbindungen ausfallen, läßt sich durch gezieltes Ausfällen dieser neutralen Tenside in der Grenzfläche Öl/Wasser eine zusätzliche Feststoffstabilisierung im Sinne einer Pickering-Emulsion erreichen.

Die Europäische Offenlegungsschrift 0 686 391 beschreibt darüber hinaus „Emulsionen“ vom Typ Wasser-in-Öl, die frei von oberflächenaktiven Substanzen sind und nur durch Feststoffe stabilisiert werden. Zur Stabilisierung werden hier sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel eingesetzt, die einen Durchmesser von 100 nm bis zu 20 µm haben, welche in die Ölphase gegeben werden und diese verdicken. Diese Art von Zubereitungen kann man daher als Öl-Gele (auch: Oleogele) bezeichnen, in welche Wasser stabil ein-dispergiert werden kann.

Ferner beschreibt die WO-Schrift WO-98/42301 emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl, welche durch den Zusatz mikronisierter, anorganischer Pigmente stabilisiert werden, die aus der Gruppe der Metalloxide, insbesondere Titandioxid gewählt werden.

Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

Der Stand der Technik kennt neben den beschriebenen Systemen weitere emulgatorfreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die im allgemeinen als Hydrodispersionen bezeichnet werden. Hydrodispersionen stellen Dispersionen einer

flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipidphase in einer äußeren wäßrigen (kontinuierlichen) Phase dar.

Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die Stabilität beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind. Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase einen oder mehrere Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese Verdicker eine Grenzflächenspannungserniedrigung nicht meßbar sein darf.

Basierend auf ähnlichen Hydrodispersionen werden in der Deutschen Offenlegungsschrift 43 03 983 kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, die im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, wobei in die Lipidphase der Hydrodispersion anorganische Mikropigmente eingearbeitet sind, die als UV-Filtersubstanzen dienen.

Pickering-Emulsionen werden nach dem oben gesagten durch den Einsatz von geeigneten Feststoffen bzw. Pigmenten stabilisiert. Allerdings können Feststoffe bei der Anwendung entsprechender Zubereitungen auf der Haut einen trockenen und zum Teil stumpfen Eindruck hinterlassen. Bereits Zubereitungen mit einem Pigmentgehalt von 1 Gew.-% erzeugen nach ihrer Anwendung ein stumpfes Gefühl auf der Haut, das mit höheren Pigmentkonzentrationen noch zunimmt. Im Einzelfall können daher pigmenthaltige Zubereitungen sogar nicht vermarktungsfähig sein, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden.

Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, welche auf der Haut keinen trockenen oder stumpfen Eindruck hinterlassen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen oder Deodorantien, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, den Stand der Technik um kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu bereichern, in welchen auf jeglichen Einsatz von Emulgatoren herkömmlicher Art verzichtet werden kann.

Erstaunlicherweise werden alle diese Aufgabe gelöst durch

kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl darstellen, enthaltend

1. eine Ölphase,
2. eine Wasserphase,
3. mindestens ein modifiziertes Schichtsilikat, welches sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigt, welches also amphiphilen Charakter besitzt und sich an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnet und
4. höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren

sowie

gegebenenfalls weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthaltend.

Es ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Zubereitungen deutlich weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Zubereitungen, welche gänzlich frei von Emulgatoren im herkömmlichen Sinn sind.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Komponenten dar, die durch den Zusatz der modifizierten Schichtsilikatpartikel stabilisiert werden und keinen Emulgator im herkömmlichen Sinn enthalten müssen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die erstaunlicherweise hervorragende kosmetische Eigenschaften zeigen, auf der Haut keinen trockenen oder stumpfen Eindruck hinterlassen und sich durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit auszeichnen.

Modifizierte Schichtsilikate

Silikate sind Salze und Ester (Kieselsäureester) der Orthokieselsäure $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ und deren Kondensationsprodukte. Die Silikate sind nicht nur die artenreichste Klasse der Mineralien, sondern auch geologisch und technisch außerordentlich wichtig. Über 80 % der Erdkruste bestehen aus Silikaten. Schichtsilikate (Phyllosilikate, Blattsilikate) sind (idealerweise) Silikat-Strukturen mit zweidimensional unendlichen Schichten aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, wobei jedes Tetraeder über 3 Brücken-Sauerstoffe mit Nachbar-Tetraedern verbunden ist.

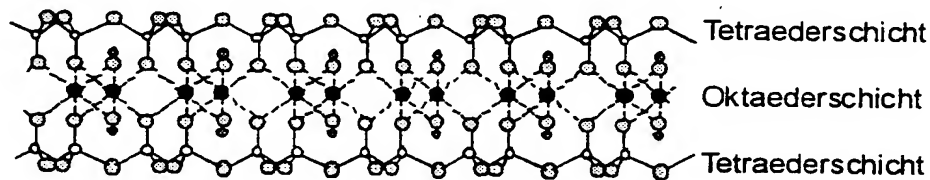
Chemische Formeln lassen sich für Schichtsilikate nur angenähert aufstellen, da sie ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen und Silizium gegen Aluminium und dieses wiederum gegen Magnesium, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn und dergleichen ausgetauscht werden kann. Die daraus möglicherweise resultierende negative Ladung der Schichten wird in der Regel durch Kationen, insbesondere durch Na^+ und Ca^{2+} in Zwischenschicht-Positionen ausgeglichen.

Schichtsilikate können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2- bis 7-fachen Menge) und anderen Substanzen wie z. B. Alkoholen, Glykolen und dergleichen mehr aufquellen. Ihre Verwendung als Verdickungsmittel in kosmetischen Mitteln ist dementsprechend an sich bekannt. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

Vorteilhafte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise solche, deren größte Ausdehnungsrichtung im unmodifizierten und ungequollenen Zustand im Mittel eine Länge von weniger als 10 μm hat. Beispielsweise können die mittleren Ausdehnungen der verwendeten modifizierten Schichtsilikatpartikel bei 1000 nm x 100 nm x 1 nm und darunter liegen. Die effektive Größe der modifizierten Schichtsilikatpartikel in einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung hängt selbstverständlich von der Menge an eingelagerten Substanzen ab.

Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise modifizierte Smektite (Smectite).

Smektite sind stets sehr feinkörnige (meist < 2 µm), überwiegend als lamellenförmige, moosartige oder kugelförmige Aggregate vorkommende Dreischicht-Tonminerale (2:1-Schichtsilikate), in denen eine zentrale Schicht aus oktaedrisch koordinierten Kationen sandwichartig von 2 Schichten aus $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ -Tetraedern umgeben ist. Smektite werden idealisiert durch die folgende Strukturformel beschrieben, worin weiß ausgefüllte Kreise Silizium- und/oder Aluminiumatome, hellgrau ausgefüllte Kreise Sauerstoffatome, dunkelgrau ausgefüllte Kreise Wasserstoffatome und schwarz ausgefüllte Kreise Aluminium-, Magnesium-, Eisenatome und/oder weitere Austauschkationen darstellen:



Vorteilhafte modifizierte Smektite sind z. B. modifizierte Montmorillonite. Montmorillonite werden durch die angenäherte chemische Formel $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ beschrieben und stellen zu den dioctaedrischen Smektiten gehörende Tonminerale dar.

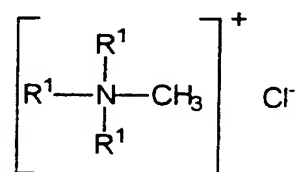
Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner beispielsweise modifizierte Hektorite. Hektorite gehören zu den Smektiten und haben die angenäherte chemische Formel $\text{M}^{+}_{0,3}(\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, worin M^{+} meist Na^{+} darstellt.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner modifizierte Bentonite. Bentonite sind Tone und Gesteine, die Smektite, vor allem Montmorillonit, als Hauptminerale enthalten. Die „Roh“-Bentonite sind entweder Calcium-Bentonite (in Großbritannien als Fuller-Erden bezeichnet) oder Natrium-Bentonite (auch: Wyoming-Bentonite).

Modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Schichtsilikate, insbesondere die bereits genannten Schichtsilikattypen, deren Organophilie (auch: Lipophilie) – beispielsweise durch Umsetzung mit quarternären Ammonium-Verbindungen – erhöht wurde. Solche Schichtsilikate werden auch als organophile Schichtsilikate bezeichnet.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sogenannte Bentone, d. h. organische Derivate von Montmorilloniten (bzw. Bentoniten) und/oder Hectoriten, die durch Ionenaustausch-Reaktionen mit Alkylammonium-Basen hergestellt werden.

Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Schichtsilikaten mit Quaternium-18 erhältlich. Quaternium-18 ist eine Mischung von quaternären Ammoniumchloridsalzen, welche durch die folgende Strukturformel beschrieben werden:



worin

die Reste R¹ unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe Methyl und hydrierte Talgreste mit einer Kettenlänge von 12 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Stearalkoniumhectorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Stearalkoniumchlorid (Benzyldimethylstearylammoniumchlorid), und Quaternium-18 Hektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Quaternium-18, welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen Bentone 27 und Bentone 38 bei Nordmann & Rassmann erhältlich sind.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,05 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Obwohl es besonders bevorzugt ist, die erfindungsgemäßen Zubereitungen nur durch den Zusatz von einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten zu stabilisieren, kann es ferner vorteilhaft sein, die modifizierten Schichtsilikatpartikel mit weiteren amphiphilen Pigmenten zu kombinieren, welche gegebenenfalls auch zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen beitragen können.

Solche Pigmente sind beispielsweise mikronisierte, anorganische Pigmente, die gewählt werden aus der Gruppe der amphiphilen Metalloxide, insbesondere aus der Gruppe Titandioxid, Zinkoxid, Siliciumdioxid bzw. Silicate (z. B. Talkum), wobei die Metalloxide sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die verwendeten amphiphilen Metalloxide vorliegen.

Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der zur Kombination mit modifizierten Schichtsilikaten verwendeten Pigmente zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate mit unbehandelten, nahezu reinen Pigmentpartikeln zu kombinieren, insbesondere mit solchen, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcros Chemical Group erhältlich sind.

Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ferner die Kombination von modifizierten Schichtsilikaten mit anorganischen Pigmenten, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig ein amphiphiler Charakter dieser Pigmente gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhafte Kombinati-

onspartner sind TiO_2 -Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der Kombinationspartner besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Kombination von modifizierten Schichtsilikaten mit Zinkoxid-Pigmenten, die auf diese Weise beschichtet werden.

Vorteilhaft ist ferner, wenn die neben modifizierten Schichtsilikaten verwendeten anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel beschichtet sind, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhafte Kombinationspartner sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Kombination von modifizierten Schichtsilikaten mit einer Mischung verschiedener anorganischer, amphiphiler Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid oder Talkum (Magnesiumsilicat), als auch durch Mischung mehrerer Metalloxydtypen innerhalb einer Zubereitung. Besonders vorteilhafte Kombinationspartner sind Magnesiumsilicate, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate können ferner vorteilhaft mit weiteren Pigmenten kombiniert werden, beispielsweise mit Titandioxidpigmenten, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder mit Siliciumdioxidpartikeln, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Zur Kombination geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter

den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200V bei der Firma Degussa erhältlich.

Weiter vorteilhaft werden die modifizierten Schichtsilikate mit mikrofeinen Polymerpartikeln kombiniert, welche in der Zubereitung in Form von Feststoffen vorliegen. Günstige Kombinationspartner im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Polycarbonate, Polyether, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamide, Polyacrylate und dergleichen mehr.

Erfindungsgemäß geeignete Kombinationspartner sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, insbesondere die unter der Handelsbezeichnung SP-500 bei der Firma TORAY erhältlichen. Ferner vorteilhaft sind Polyamid 6- (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ϵ -Aminocapronsäure (6-Aminohexansäure) oder ϵ -Caprolactam aufgebaute Polyamid [Poly(ϵ -caprolactam)], und Polyamid 12 ist ein Poly(ϵ -laurinlactam) aus ϵ -Laurinlactam. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATOCHEM.

Weitere vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel, welche sich zur Kombination mit den erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikaten eignen, sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

Es ist insbesondere vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die als Kombinationspartner verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Polymerpartikel nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte Beschichtungen bestehen beispielsweise aus Titandioxid (TiO_2), Zirkoniumdioxid (ZrO_2) oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat. Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlichen.

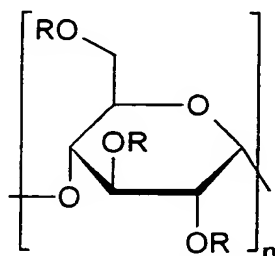
Der mittlere Partikeldurchmesser der als Kombinationspartner verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel wird vorzugsweise kleiner als 100 μm , besonders vorteilhaft kleiner als

50 µm gewählt. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kügelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate werden ferner vorzugsweise mit amphiphilen modifizierten Polysacchariden kombiniert, welche keine verdickenden Eigenschaften zeigen.

Solche amphiphilen Polysaccharide sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog verlaufenden Reaktionen erhältlich.

Diese Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucane durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. sogenannte Stärkeether und Stärkeester der allgemeinen Strukturformel



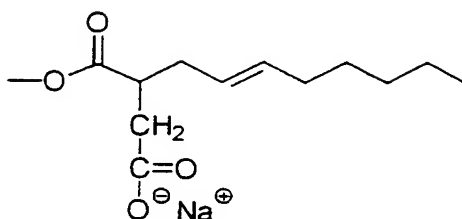
Strukturformel (I)

worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann. Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhafte Kombinationspartner im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Besonders vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate mit Stärkeethern zu kombinieren, z. B. mit solchen, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethylolacetyldiharnstoff erhältlich sind und welche als *Amylum non mucilaginosum* (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

Insbesondere vorteilhaft ist ferner die Kombination von erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate mit Stärkeestern und/oder deren Salzen, beispielsweise mit Natrium- und/oder Aluminiumsalzen niedrigrsubstituierter Halbesten der Stärke, insbesondere mit

Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet



und welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum[®] 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie mit Aluminium Stärke Octenylsuccinat, insbesondere mit den unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo[®] Elite LL und Dry Flo[®] PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikaten verwendeten, modifizierten Polysaccharide kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die mit den modifizierten Schichtsilikaten kombiniert werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide, die im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Kombinationspartner darstellen, sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich. Zur Herstellung solcher Polysaccharide sind auch neue Wege prinzipiell denkbar. Wesentlich dabei ist, daß die modifizierten Polysaccharide amphiphile Eigenschaften zeigen und daß sie nicht verdickend wirken.

Vorteilhaft in allen vorgenannten Fällen ist es, die Gesamtkonzentration aller Pigmente größer als 0,05 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,05 Gew.-% und 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen zu wählen, wobei die Konzentration an modifizierten Schichtsilikaten – ebenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen – im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise aus dem Bereich 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% zu wählen ist.

Die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengesetzt sein und beispielsweise zur Behandlung und zur Pflege der Haut, als Lippenpflegeprodukt, als Deoprodukt und als Schmink- bzw. Abschminkprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als

Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

Eine erstaunliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist, daß diese sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei vorteilhafte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrund steht, wie z. B. die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Stiftzubereitungen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn die Zubereitungen einem anderen Zweck dienen sollen, z. B. als Desodorantien oder Sonnenschutzmittel.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Ferulasäure, Furfuryldenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Erfindungsgemäß können die Wirkstoffe (eine oder mehrere Verbindungen) auch sehr vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Wirkstoffe, insbesondere aus folgender Gruppe:

Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulen, Hydrocortison und dessen Derivaten, z. B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B₁, das Vitamin B₁₂ das Vitamin D₁, aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die gamma-Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaensäure, Docosahexaensäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z. B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramidähnliche Verbindungen und so weiter.

Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl, Eucerit[®] und Neocert[®].

Die Liste der genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen, die in den erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz. Solche Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten.

Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen enthalten, insbesondere der

Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z. B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.

Auch ein zusätzlicher Gehalt an stabilisierend wirkenden Titandioxid- und/oder Zinkoxidpartikeln kann selbstverständlich vorteilhaft sein, ist aber im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht notwendig.

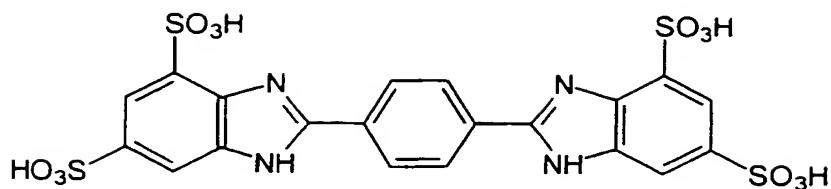
Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

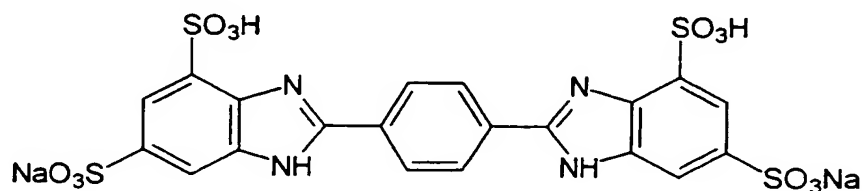
Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

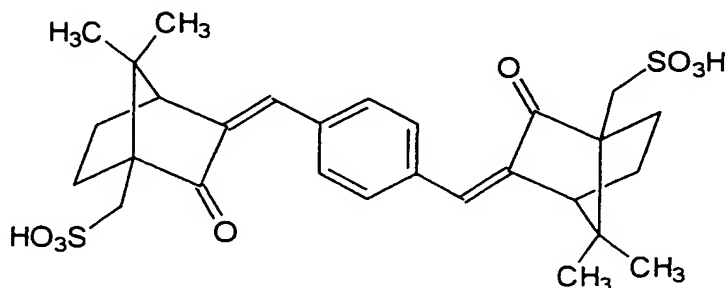
Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:



und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylene-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:

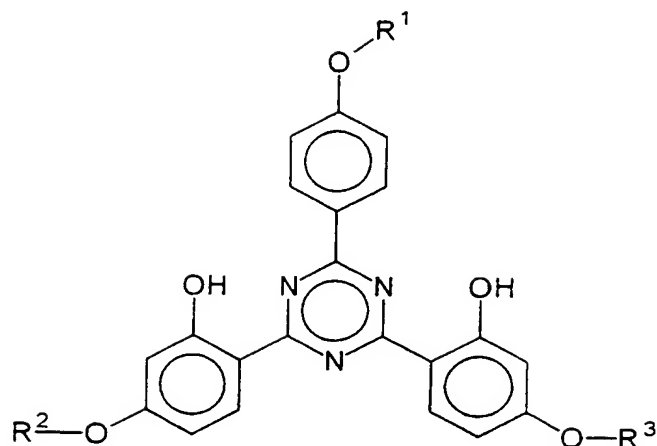


sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



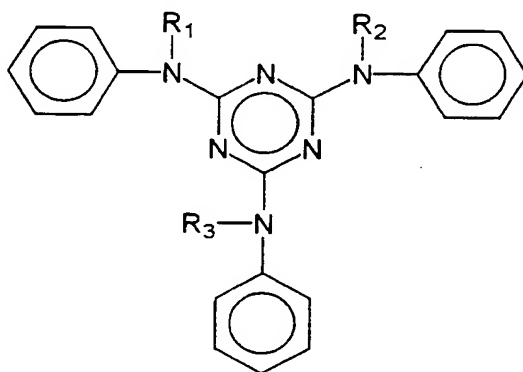
Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:

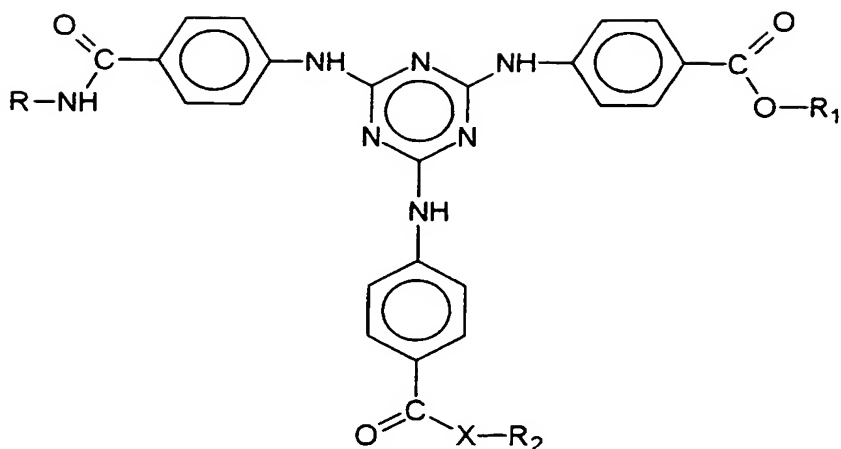


wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-[[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist, und das 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Auch andere UV-Filtersubstanzen beschrieben, welche das Strukturmotiv

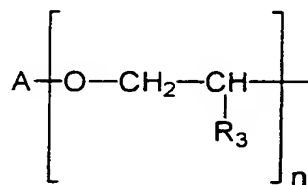


aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel



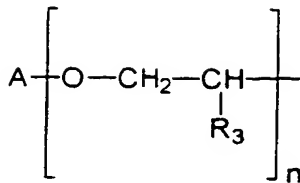
wiedergegeben wird, wobei

- R einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, darstellt,
- X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,
- R₁ einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

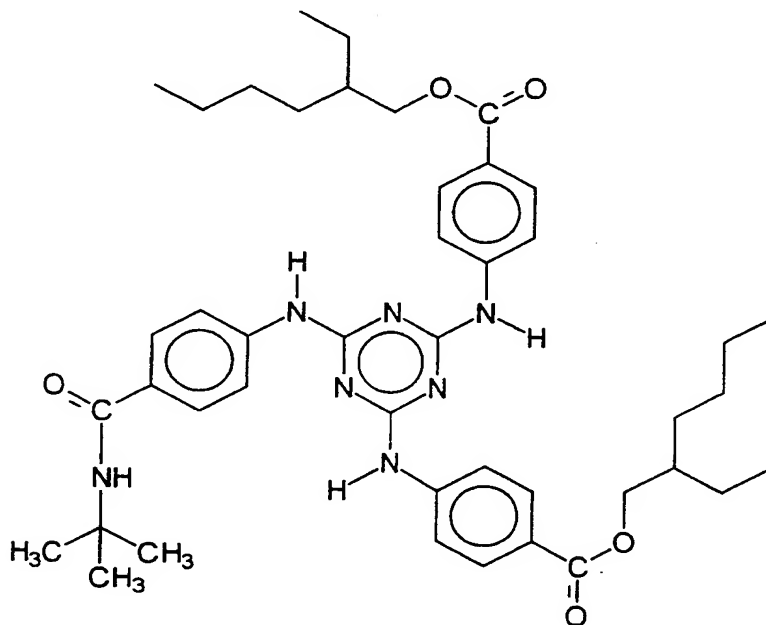
- A einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen,
- R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,
- R₂ einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und
- einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

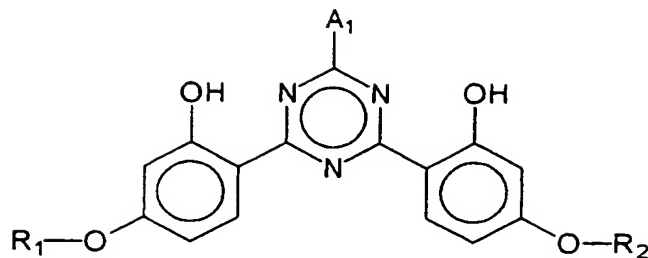
- A einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄-Alkylgruppen,
- R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,
- wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel



wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Diocetylbutylamidotriazin (INCI: Diocetylbutamidotriazine) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

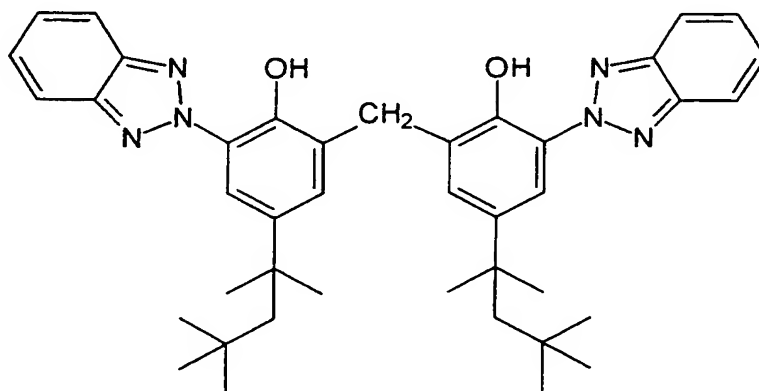
Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel



wiedergegeben wird, wobei R_1 , R_2 und A_1 verschiedenste organische Reste repräsentieren.

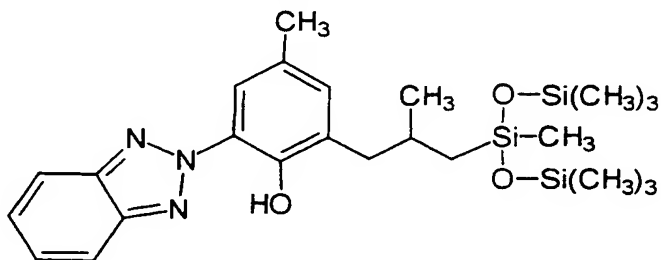
Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel



gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel



gekennzeichnet ist.

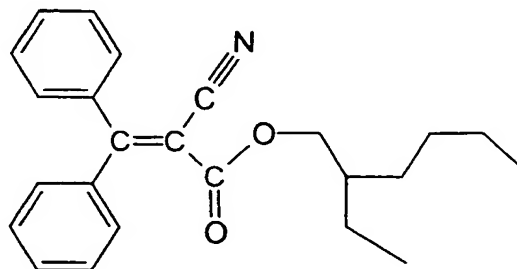
Die UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul[®] N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien eingesetzt werden, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführungsform Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische Desodorantien betrifft.

Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

Alle für Desodorantien bzw. Antitranspirantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsstifte eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammonium-Verbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

Die Liste der genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen, die in den erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Desodorantien können in Form von aus normalen Behältern auftragbaren wasserhaltigen, kosmetischen Zubereitungen vorliegen.

Die Menge der Antitranspiranswirkstoffe oder Desodorantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt

0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Stifte sind ferner hervorragende Vehikel für dermatologische Wirkstoffe. Insbesondere eignen sie sich als Träger für gegen Akne wirksame Substanzen. Akne ist eine Hauterkrankung mit verschiedenen Formen und Ursachen, gekennzeichnet durch nicht entzündliche und entzündliche Knötchen, ausgehend von verstopften Haarfollikeln (Komedonen), die zur Pustel-, Abszeß- und Narbenbildung führen kann. Am häufigsten ist die Acne vulgaris, die vorwiegend in der Pubertät auftritt. Ursächliche Bedingungen für die Acne vulgaris sind die Verhornung und Verstopfung der Haarfollikel-Mündung, die vom Blutspiegel der männlichen Sexualhormone abhängige Talgproduktion und die Produktion freier Fettsäuren und gewebeschädigender Enzyme durch Bakterien (*Propionibacterium acnes*).

Daher ist es vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zubereitungen gegen Akne wirksame Substanzen zuzugeben, die beispielsweise gegen *Propionibacterium acnes* wirksam sind (etwa solche, die in DE-OS 42 29 707, DE-OS 43 05 069, DE-OS 43 07 976, DE-OS 43 37 711, DE-OS 43 29 379 beschrieben werden), aber auch andere gegen Akne wirksame Substanzen, beispielsweise all-trans-Retinsäure, 13-cis-Retinsäure und verwandte Stoffe) oder anti-entzündliche Wirkstoffe, beispielsweise Batylalkohol (α -Octadecylglycerylether), Selachylalkohol (α -9-Octadecenylglycerylether), Chimylalkohol (α -Hexadecylglycerylether) und/oder Bisabolol sowie Antibiotika und/oder Keratolytika.

Keratolytika sind Stoffe, die verhornte Haut (wie z. B. Warzen, Hühneraugen, Schwielen und dergleichen mehr) erweichen, damit sich diese leichter entfernen läßt oder damit sie abfällt bzw. sich auflöst.

Alle gängigen gegen Akne wirksamen Substanzen können vorteilhaft genutzt werden, insbesondere Benzoylperoxid, Bituminosulfonate (Ammonium-, Natrium- und Calcium-Salze von Schieferöl-Sulfonsäuren), Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure), Miconazol (1-[2-(2,4-Dichlorbenzyloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-ethyl]-imidazol) und Derivate, Adapalen (6-[3-(1-Adamantyl)-4-methoxyphenyl]-2-naphthoesäure), Azelainsäure (Nonandisäure), Mesulfen (2,7-Dimethylthianthren, $C_{14}H_{12}S_2$) sowie Aluminiumoxid, Zinkoxid und/oder feinverteilter Schwefel.

Die Menge der Antiaknemittel (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

Beispiele:

[illegible]

Patentansprüche:

1. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl darstellen, enthaltend
 1. eine Ölphase,
 2. eine Wasserphase,
 3. mindestens ein modifiziertes Schichtsilikat, welches sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigt, welches also amphiphilen Charakter besitzt und sich an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnet und
 4. höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie emulgatorfrei sind.
3. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthalten sind.
4. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten zwischen 0,05 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 0,1 und 2 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
5. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß neben einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten weitere Pigmente enthalten sind, insbesondere modifizierte Polysaccharide und/oder mikrofeine Polymerpartikel und/oder mikronisierte, anorganische Pigmente, die gewählt werden aus der Gruppe der amphiphilen Metalloxide, insbesondere aus der Gruppe Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide bzw. Eisenmischoxide, Siliciumdioxid bzw. Silicate, wobei die Pigmente sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.
6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Filtersubstanzen (eine oder mehrere Verbindungen) gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierte s-Triazinderivate, insbesondere 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und/oder Diocetylbutylamidotriazon, enthält.

7. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie sulfonierte UV-Filter enthält, welche gewählt werden aus der Gruppe Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und seine Salze, Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) und seine Salze, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und seine Salze sowie Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers und deren Salze.
8. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend einen oder mehrere Zusatz- oder Wirkstoffe, gewählt aus der Gruppe der Adstringentien und/oder der antimikrobiell wirksamen Stoffe und/oder der gegen Akne wirksamen Stoffe.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05362 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00,
7/42, 7/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06848

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2000 (18.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 012.9 20. Juli 1999 (20.07.1999) DE
199 39 849.6 23. August 1999 (23.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48,
D-20245 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERS-BARLAG,

Heinrich [DE/DE]; Kiebitzgrund 11, D-25495 Kummer-
feld (DE). MÜLLER, Anja [DE/DE]; Wiesenstrasse 5,
D-23843 Rümpel (DE). KOHUT, Michaela [DE/DE];
Methfesselstrasse 58, D-20257 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unna-
strasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 25. Mai 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EMULSIFIER-FREE FINELY DISPERSED WATER-IN-OIL-TYPE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: EMULGATORFREIE FEINDISPERSE SYSTEME VOM TYP WASSER-IN-ÖL

(57) Abstract: Cosmetic or dermatological preparations representing finely dispersed water-in-oil-type systems, containing 1. an oil phase, 2. an aqueous phase, 3. at least one modified sheet silicate exhibiting hydrophilic and lipophilic properties, possessing an amphiphilic character and arranged on the oil/water interface and 4. no more than 0.5 wt. % of one or several emulsifiers, in addition to optionally containing other cosmetic or pharmaceutical adjuvants, additives and/or active substances.

(57) Zusammenfassung: Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl darstellen, enthaltend: 1. Eine Ölphase, 2. Eine Wasserphase, 3. Mindestens ein modifiziertes Schichtsilikat, welches sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigt, welches also amphiphilen Charakter besitzt und sich an der Grenzfläche Wasser/Öl anordnet und 4. höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren sowie gegebenenfalls weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthaltend.

WO 01/05362 A3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/06848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/00 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 047 804 A (UNILEVER) 24 March 1982 (1982-03-24) claims 1,2,6,15 page 8, line 30-32 ---	1-5,7
X	FR 2 750 602 A (L'OREAL) 9 January 1998 (1998-01-09) claims 1,4,6,7,10 page 5, line 7-16 page 6, line 20-24 page 6, line 38-42 ---	1-8
X	WO 96 14051 A (ESTEE LAUDER) 17 May 1996 (1996-05-17) claims 1,5,6,17,18,20 page 12, line 27-34 page 14, line 15-31 ---	1,3-5,7, 8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2001

Date of mailing of the international search report

09/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 December 1996 (1996-12-26) & JP 08 217619 A (SHISEIDO), 27 August 1996 (1996-08-27) abstract</p> <p>-----</p>	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06848

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 47804	A	24-03-1982	AT 16684 T	15-12-1985
			AU 540823 B	06-12-1984
			AU 7518481 A	25-03-1982
			BR 8105856 A	08-06-1982
			CA 1151969 A	16-08-1983
			DE 3173070 D	09-01-1986
			EP 0048153 A	24-03-1982
			JP 1393140 C	11-08-1987
			JP 57081827 A	22-05-1982
			JP 62001287 B	12-01-1987
			US 4446051 A	01-05-1984
			ZA 8106326 A	27-04-1983
FR 2750602	A	09-01-1998	NONE	
WO 9614051	A	17-05-1996	AU 4141496 A	31-05-1996
			CA 2180332 A	17-05-1996
			EP 0741559 A	13-11-1996
			JP 9507866 T	12-08-1997
			US 5665368 A	09-09-1997
JP 08217619	A	27-08-1996	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Inter- und intra-Aktenzeichen

ACT/EP 00/06848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDEGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/00 A61K7/42 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 047 804 A (UNILEVER) 24. März 1982 (1982-03-24) Ansprüche 1,2,6,15 Seite 8, Zeile 30-32 ---	1-5,7
X	FR 2 750 602 A (L'OREAL) 9. Januar 1998 (1998-01-09) Ansprüche 1,4,6,7,10 Seite 5, Zeile 7-16 Seite 6, Zeile 20-24 Seite 6, Zeile 38-42 ---	1-8
X	WO 96 14051 A (ESTEE LAUDER) 17. Mai 1996 (1996-05-17) Ansprüche 1,5,6,17,18,20 Seite 12, Zeile 27-34 Seite 14, Zeile 15-31 ---	1,3-5,7, 8

-/--

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführen)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

***X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

***Y** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peeters, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEKÜNDIGTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26. Dezember 1996 (1996-12-26) & JP 08 217619 A (SHISEIDO), 27. August 1996 (1996-08-27) Zusammenfassung -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 47804	A	24-03-1982	AT	16684 T	15-12-1985
			AU	540823 B	06-12-1984
			AU	7518481 A	25-03-1982
			BR	8105856 A	08-06-1982
			CA	1151969 A	16-08-1983
			DE	3173070 D	09-01-1986
			EP	0048153 A	24-03-1982
			JP	1393140 C	11-08-1987
			JP	57081827 A	22-05-1982
			JP	62001287 B	12-01-1987
			US	4446051 A	01-05-1984
			ZA	8106326 A	27-04-1983
FR 2750602	A	09-01-1998	KEINE		
WO 9614051	A	17-05-1996	AU	4141496 A	31-05-1996
			CA	2180332 A	17-05-1996
			EP	0741559 A	13-11-1996
			JP	9507866 T	12-08-1997
			US	5665368 A	09-09-1997
JP 08217619	A	27-08-1996	KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)